

Paula Rosa Vaz Fernandes

Estudo dos vitrais do Mosteiro de Santa Maria da Vitória (Batalha)

Caracterização do vidro, decoração e morfologias de corrosão

Lisboa

2008



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Conservação e Restauro

Estudo dos vitrais do Mosteiro de Santa Maria da Vitória (Batalha)

Caracterização do vidro, decoração e morfologias de corrosão

Paula Rosa V. Fernandes

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade
Nova de Lisboa, para obtenção do grão de Mestre em Conservação e Restauro

Área de especialização: Vitral

Orientador: Prof. Doutor Rui C. da Silva

Co-orientadora: Mestre Márcia Vilarigues

Lisboa

Fevereiro 2008

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Departamento de Conservação e Restauro da Universidade Nova de Lisboa e no Departamento de Física do Instituto Tecnológico e Nuclear, no âmbito do estágio curricular do Mestrado em Conservação e Restauro da Faculdade de Ciências e Tecnologias.

Durante a sua elaboração, tive a colaboração e estímulo de diversas pessoas e entidades, que directa e/ou indirectamente viabilizaram de diversas formas a sua execução. Manifesto assim, a minha reconhecida gratidão:

Aos orientadores responsáveis: Prof. Doutor Rui C. da Silva, pelos seus ensinamentos transmitidos com rigor científico e críticas construtivas transmitidos, para abordagem aos diversos assuntos. E o especial agradecimento à excelente orientação da Mestre Márcia Vilarigues, por se ter demonstrado um apoio constante, mesmo nos momentos mais atarefados, sempre com muito empenho, amizade e compreensão.

Às entidades IGESPAR e Mosteiro da Batalha, em especial ao Director do Mosteiro da Batalha Dr. Júlio Órfão, pela cedência das amostras e fragmentos de diversos vitrais, para análises, sem as quais a elaboração deste trabalho não teria sido possível.

Manifesto também o meu agradecimento aos que contribuíram para a realização do trabalho prático e experimental: Ao Doutor Luís Cerqueira, pela sua simpatia e disponibilidade na colaboração prestada na realização das análises pela técnica de espectroscopia de feixe de iões, efectuadas no ITN. À Paula Alexandra Rodrigues, pela sua dedicação, apoio nas análises realizadas e pelas oportunas sugestões transmitidas, que foram sempre proveitosas. À Andreia, pela disponibilidade que teve, sempre com muita simpatia e amizade, nos momentos mais divertidos e aborrecidos da realização deste trabalho.

Ao Prof. Doutor António Pires de Matos pelos esclarecimentos prestados e sugestões transmitidas.

Cumpe-me também agradecer ao Prof. Pedro Redol, que com muita simpatia, me transmitiu os primeiros conhecimentos sobre o material vidro e a arte do vitral, que me aliciaram para esta área tão cativante. E ao Prof. Joost Caen pela simpatia demonstrada numa sucinta troca de impressões e sugestões prestadas, para a conservação e restauro dos fragmentos dos vitrais em estudo e pela cedência dos resultados das análises, que o próprio efectuou às amostras do Mosteiro, que contribuíram para as conclusões obtidas.

À Ana Maria, pelo sorriso e disponibilidade que demonstrou desde o primeiro momento.

Aos amigos e colegas agradeço toda a amizade e o forte apoio que disponibilizaram em todos os momentos, com acções, palavras e muitos sorrisos, e principalmente pela paciência e compreensão nos momentos mais difíceis.

À família, um especial agradecimento e gratidão a meus pais, padrinhos, irmãos e primas Joana e Quina, que foram o meu principal suporte, não só no decorrer deste trabalho, mas pelo apoio, incentivo e ensinamentos que sempre me transmitiram.

O conteúdo deste estudo será apresentado oralmente na conferência GLASSAC 2008 (Glass Science in Art and Conservation), de 5-7 Março em Valência, Espanha. No âmbito desta conferência foi ainda submetido para publicação no jornal *Journal of Cultural Heritage* até 31 de Março de 2008.

A parte referente à caracterização e estudo das técnicas decorativas, pintura a grisalha e amarelo de prata, por técnicas e feixes de iões será apresentada na conferência ICNMTA 2008 (11th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications), de 20-25 Julho, em Debrecen, Hungria.

“...os quadros transparentes das janelas da Batalha são tão essenciais ao edifício como ornato e meio de modificar convenientemente a claridade...”

(Carlos Barros, *O vitral em Portugal – Séculos XV-XVI*, 1983)

INDICE

RESUMO	7
ABSTRACT	7
INTRODUÇÃO	9
O Vitral e os Vitrais do Mosteiro de Santa Maria da Vitória (Batalha)	9
Mecanismo de corrosão do vidro	10
Objectos de Análise	11
TÉCNICAS DE ANÁLISES UTILIZADAS:	12
Espectrometria de micro-fluorescência de raios-X (μ -EDXRF)	12
Espectrometrias de Feixes de Iões	12
Espectrometria de absorção óptica no UV-Vis	13
Microscopia Óptica (MO)	14
Espectrometria Raman	14
RESULTADOS	15
Caracterização do vidro	15
Técnicas de decoração	18
Identificação das morfologias de corrosão	21
DISCUSSÃO	26
CONCLUSÃO	32
REFERÊNCIAS	35
ANEXO I – Plantas do Mosteiro da Batalha, com a localização das janelas com os painéis das amostras e fragmentos analisados	I
ANEXO II – Objectos em estudo, provenientes da Nave lateral Norte	II
ANEXO III – Objectos em estudo, provenientes da Capela-Mor	III
Objectos em estudo, provenientes da Capela-Mor (pisos inferior)	IV
Objectos em estudo, provenientes da Capela-Mor (pisos intermédios)	X
ANEXO IV – Objectos em estudo, provenientes da Capela do Fundador	XII
ANEXO V – Composição teórica calculada para os vidros-padrão usados para quantificação no μ -EDXRF.....	XIII
ANEXO VI – Composições mássicas, obtidas para as amostras do século XV, provenientes da Nave lateral norte do Mosteiro	XIV
ANEXO VII – Composições mássicas, obtidas para amostras representativas do séc. XVI e XX, provenientes da Capela-Mor e Capela do Fundador	XV

Estudo dos vitrais do Mosteiro de Santa Maria da Vitória (Batalha)

Caracterização do vidro, decoração e morfologias de corrosão

Paula Rosa Fernandes¹; Mestre Márcia Vilarigues^{1,2}; Prof. Doutor Rui C. da Silva³.

¹ Dep. de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa

² Unidade de I&D Centro do Vidro e Cerâmica para as Artes

³ Laboratório de Feixes de Iões, Instituto Tecnológico e Nuclear

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo dos vitrais da nave lateral norte, Capela-Mor e Capela do Fundador do Mosteiro de Santa Maria da Vitória, na Batalha. Teve por objectivo estabelecer os diferentes períodos de produção e envolveu a caracterização material dos vidros, a análise das técnicas decorativas utilizadas e também a identificação das diferentes morfologias de corrosão na superfície do vidro. Foram analisadas amostras de fragmentos originais do século XV e XVI e de fragmentos introduzidos posteriormente ao século XVI e até ao século XX, em diferentes campanhas de restauro.

A caracterização das diferentes amostras de fragmentos de vidros foi realizada através de técnicas de análise não destrutivas. A identificação da composição dos vidros foi efectuada por micro-espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em energia (μ -EDXRF), que foi complementada com a análise da distribuição dos elementos na matriz do vidro e nas superfícies com amarelo de prata e grisalha, através de espectrometria de raios-X induzidos por feixe de iões (PIXE). Finalmente, a caracterização dos produtos de corrosão foi efectuada por microscopia óptica e espectrometria Raman.

A combinação destas técnicas permitiu o conhecimento da composição dos vidros, com os óxidos SiO_2 , CaO , K_2O e/ou Na_2O como componentes maioritários, e da grisalha, em cuja constituição foram identificados como maioritários os elementos Fe, Cu e Pb. A presença e distribuição em profundidade da prata e do cobre utilizados na produção do amarelo de prata foram também estudadas. A espectrofotometria de absorção óptica no UV-Vis permitiu o conhecimento dos elementos e dos estados de oxidação e coordenação dos iões metálicos que são responsáveis pela cor em alguns vidros coloridos, sendo os mais comuns, o ferro, o manganês, o cobre e o cobalto.

Os vidros estudados podem ser divididos em dois grupos, de acordo com a sua composição: vidros potássicos, originais, produzidos nos séculos XV e XVI, e vidros sódicos, introduzidos nos restauros posteriores, nomeadamente no século XX. A principal diferença observada na composição das grisalhas é o teor de PbO : cerca de 5% da massa nas grisalhas originais e teores superiores a 20% da massa nas grisalhas produzidas no século XX.

Simultaneamente, foram identificadas as morfologias de corrosão existentes, através da microscopia óptica e da micro-espectrometria Raman, tendo-se identificado a existência de camadas iridescentes, fracturadas e ainda a presença de carbonato de Ca. Estes resultados foram relacionados com ensaios de corrosão acelerados efectuados em vidros potássicos, por imersão em solução aquosa de amostras de vidros potássicos, produzidos com composição semelhante à do vidro do século XV.

ABSTRACT

The characterisation of stained glass fragments belonging to the lateral north wing, to the Capela-Mor and to the Capela do Fundador of the Monastery of Santa Maria da Vitória, Batalha, Portugal, was performed by non-destructive analyses. The work aimed at finding the composition of the glasses and decorations, and relating these with the corresponding production periods.

The characterization of many samples of glass fragments from the stained glass of the Batalha Monastery, was done with non destructed analyses technique, with propose of know the elementary, chemistry and morphologic composition of the glass and of the respective paintings. The chemical compositions of the glass fragments were obtained by micro X-Ray Fluorescence Analysis (μ -XRF), completed with the distribution maps obtained from selected cross sections by means of micro-beam Particle Induced X-ray Emission (μ -PIXE) spectrometry. Colour characterisation was performed by optical absorption spectroscopy in the UV-Vis range, while corrosion products were characterised with optical microscopy and μ -Raman.

The combination of the different analyses on the different glass samples allowed knowing the composition of the glasses and glass paintings. Using UV-Vis spectroscopy, both the oxidation state of an element and its coordination, which are responsible for the colours displayed, could be determined. The main difference observed on the grisailles composition was the content of PbO, only 5% of mass on the original grisailles and around 20% mass on the grisailles of the XX century. The presence and distribution of silver and copper in glass surfaces painted with yellow silver stain were also studied.

In the mean time, it were identified the corrosion morphologic, throw optical-microscopy and micro-spectroscopy Raman. It was identified iridescent surface, some fractures and the presence of calcium carbonates. These results were assimilated with some fast corrosion tests, by submerge some produced samples of potassium-glass in water, with similar composition to the medieval glass.

INTRODUÇÃO

O estudo apresentado procura contribuir para o conhecimento e entendimento mais profundos dos materiais e técnicas do vitral realizado em Portugal. Foram utilizadas diversas amostras recolhidas do seu sítio original, dos vitrais existentes no Mosteiro de Santa Maria da Vitória (Batalha), que retêm o mais rico e importante espólio de vitrais em Portugal. Para o estudo utilizaram-se como principais referências as obras dos historiadores Carlos Barros [BARROS, 1983], que foi a primeira obra de referência publicada sobre os vitrais do Mosteiro da Batalha, e Pedro Redol [REDOL, 2003], que apresenta uma visão mais ampla da história e técnica destes vitrais. A nível material, Robert Brill apresenta os resultados da caracterização de algumas amostras de vitrais do século XVI [BRILL, 1999], das quais se desconhece a localização original no Mosteiro. Os estudos de caracterização mais recentes foram levados a cabo por Márcia Vilarigues *et al.* [VILARIGUES, 2004], em amostras cuja localização exacta é conhecida.

A possibilidade de adquirir amostras originais deste espólio e de vidros inseridos em intervenções de restauro, possibilitou a realização de um estudo mais completo, o qual permite alguma confrontação com os dados apresentados nas obras referidas, em particular a datação de alguns vidros apresentada na obra de Carlos Barros.

O Vitral e os Vitrais do Mosteiro de Santa Maria da Vitória (Batalha)

O vitral, tal como o entendemos hoje, surge por volta do século XII. Durante a Idade Média, no seguimento das cruzadas, altura em que a arquitectura cristã se expandiu por toda a Europa, foram construídos edifícios mais majestosos e de maiores dimensões que permitiam abrir grandes janelas. Surge então a expansão da manufactura do vitral, como uma forma de manifestação da crença religiosa, tendo como principal objectivo ornamentar a casa de Deus. Através de vidros coloridos e pintados, era alcançada a união entre o edifício e a luz do céu, que combinando a entrada de luz com a riqueza das suas cores projectadas no interior da igreja, permitia manter a penumbra num ambiente de recolhimento e fornecia ainda uma narrativa religiosa às populações analfabetas, pela descrição de cenas bíblicas. [LEFÈVRE, 1995] O auge da utilização do vitral terá sido nas catedrais góticas e somente depois da Renascença se verifica um progressivo declínio até que no início do século XIX, se torna mais comum na arquitectura civil, edifícios públicos e igrejas.

Os vidros utilizados no fabrico do vitral apresentaram ligeiras variações ao longo do período medieval e variavam também de região para região. O vidro mais utilizado nos vitrais medievais era obtido por fusão de sílica (SiO_2), proveniente de areia rica em quartzo ou de sílex, com o potássio resultante da utilização de cinzas de plantas terrestres. Entretanto, em território italiano, era utilizado o vidro sódico, uma vez que era produzido com cinzas de plantas da orla marinha. A estes, eram ainda adicionados óxidos de metais de transição, obtendo-se assim vidros coloridos.

Os materiais de pintura empregues nos vitrais eram as grisalhas e o amarelo de prata. As grisalhas são as substâncias mais utilizadas na pintura de vitral, sendo tipicamente compostas por uma mistura de fundente (vidro moído e óxido de chumbo) com óxidos metálicos (ferro e/ou cobre), aglutinada

com vinho ou urina, que era utilizado como modificador de pH. Eram assim, aplicadas no painel, normalmente na superfície virada para o interior do edifício, mais protegida. Uma vez secas, as grisalhas eram levadas ao forno a temperaturas entre os 600 °C e 700 °C, resultando na ligação entre fundente e os pigmentos em suspensão e a matriz de vidro. Depois de cozidas, as grisalhas apresentam um tom acastanhado a negro, bloqueando parcialmente a entrada da luz e possibilitando uma melhor leitura dos diversos elementos decorativos [REDOL, 2003]. A partir de princípios do séc. XIV, passou-se também a utilizar um material conhecido entre os vitralistas por amarelo de prata que era aplicado no vidro, geralmente na superfície virada para o exterior do edifício. O amarelo de prata consiste num preparado de compostos de prata com enxofre, que era cozido a temperatura inferior à das grisalhas, entre 560 °C e 630 °C. A estas temperaturas, a prata penetra a superfície e difunde-se na matriz do vidro e dá-se a redução dos iões de prata a prata metálica, dispersa sob a forma coloidal. A coloração obtida pode ir desde o amarelo pálido ao laranja intenso, o que é influenciado pelo tamanho, forma e distribuição das pequenas partículas de prata, de dimensões nanométricas, na matriz do vidro, e também pela temperatura, atmosfera de cozedura e pela composição do vidro suporte [SIMBÜRGER, 2002; STROBL, 2002].

Depois de prontos, os vidros, cortados e decorados, eram colocados no conjunto como desejado, entre barras de ferro, fixados com pregos, montados em calhas de chumbo e soldados nos pontos de união. Era então efectuada a calafetagem com massa. Por fim, o painel era colocado na janela desejada [REDOL, 2003].

O Mosteiro de Santa Maria da Vitória, mais conhecido como Mosteiro da Batalha, é o símbolo mais marcante da Dinastia de Avis. Foi construído por iniciativa de D. João I, na sequência de um voto à Virgem, pela vitória da Batalha de Aljubarrota (1385), iniciando-se as obras no ano seguinte, sob direcção do arquitecto português Afonso Domingues (*cf.* Anexos I). Como já foi referido, o Mosteiro conserva-se o mais importante e antigo núcleo de vitrais medievais portugueses que se devem considerar como verdadeiras preciosidades, pela raridade no nosso país e pelo seu elevado valor artístico, constituindo a primeira evidência da arte vitraleira em Portugal. Em janelas estreitas mas bastante altas, dispõem-se painéis de consideráveis dimensões que representam várias figuras e cenas que estão em concordância com o espírito iconográfico do Mosteiro [REDOL, 2003; BARROS, 1983]. Actualmente, nesse espaço funcionam duas oficinas de cantaria e de vitral, iniciativas que se fundem com os objectivos mais amplos de investigação e divulgação de um futuro Museu.

Mecanismo de corrosão do vidro

O vitral vive pelas suas cores luminosas. No entanto, o vidro e as suas pinturas sofrem deterioração provocada por ambientes corrosivos. Os vitrais encontram-se na fronteira entre o ambiente interior e exterior do edifício, sofrendo assim a acção de diversos agentes. Factores, como a humidade, variações de temperatura, microrganismos e poluentes atmosféricos são os que mais contribuem para o desenvolvimento da corrosão. Em geral, estes processos de corrosão revelam-se

principalmente primeiro na perda de brilho e transparência, depois na perda da camada pictórica e mesmo de material vítreo [LESSNER, 2000].

As propriedades do vidro variam bastante consoante a composição química e o processo de manufactura. O vidro fabricado durante a Idade Média apresenta um conteúdo de sílica relativamente baixo (inferior a 60 %), com elevada quantidade de potássio e cálcio, com outros elementos, fósforo, magnésio, alumínio, etc., tornando estes vidros muito susceptíveis à degradação

O principal mecanismo de corrosão do vidro é desencadeado pela presença de água, líquida ou na forma de vapor que se condensa em contacto com a superfície deste, por troca entre iões H^+ e/ou H_3O^+ e os iões alcalinos do vidro. Esta troca iónica leva ao aumento do pH da solução em contacto com a superfície do vidro. Para valores de pH superiores a 9, dá-se a dissolução da rede de sílica formando-se uma camada gelificada na superfície com propriedades químicas e mecânicas diferentes das do interior do vidro. Este mecanismo de dissolução da matriz do vidro pode ser acelerado pelas condições ambientais [LESSNER, 2000].

Os vitrais do Mosteiro da Batalha são vítimas deste mecanismo de corrosão, dado que o mosteiro se encontra numa zona muito húmida e com grandes oscilações de humidade relativa, tanto no interior como no exterior do edifício [REDOL, 2003]. Por este motivo, procedeu-se ao estudo da influência do agente água, pelo método seguinte: foram produzidas 5 amostras de 3 vidros-modelo (incolor, verde de Fe e azul de Cu), com composições semelhantes aos do período medieval (vidro potássico, com composição base de, aproximadamente, 55% de massa de SiO_2 , 24% de massa de CaO e 20% de massa de K_2O), que foram submetidos a ensaios de corrosão acelerada, por imersão em água destilada por dois períodos de 30 dias, com medições diárias do pH.

Objectos de Análise

As amostras em estudo foram todas removidas aquando de campanhas de restauro. Iniciou-se o estudo com pequenos fragmentos de vitral originais da primeira metade do século XV, provenientes da nave lateral norte do Mosteiro, de painéis produzidos pelo vitralista referido na documentação como Luís Alemão¹. Estes fragmentos não foram reincorporados quando se procedeu ao seu restauro em 1998. O estudo seguiu-se com a caracterização de diversas amostras do século XVI a XX, dos vitrais da Capela-Mor e da Capela do Fundador. Os vitrais do século XVI são originais, enquanto que os restantes são provenientes de restauros posteriores, entre eles, fragmentos incorporados no século XX provenientes da campanha realizada pela Oficina de Ricardo Leone². Os fragmentos do século XVI a XX que foram analisados, tinham sido substituídos por vidros novos em campanha de restauro realizada em 2007 (*cf.* Anexos II, III e IV).

¹ Luís Alemão, artista oriundo decerto da região da Francónia, na Alemanha, que terá emigrado para Portugal no final da década de 1430, para trabalhar no Mosteiro da Batalha [REDOL, 2003].

² A Oficina de Ricardo Leone, surge em 1905, inicialmente pelas mãos de Cláudio Martins, como *atelier* de vitral e mosaicos de arte; teve o seu auge entre os anos 20 e 40, tornando-se a mais importante do país, pelas mãos do Mestre Ricardo Leone e dos seus colaboradores Augusto Leone, Conceição Silva, Mário Costa e José Mendes. O Mosteiro da Batalha acolhe o arquivo e um rico espólio vitralístico desta oficina [FERRAZ, 2000].

TÉCNICAS DE ANÁLISES UTILIZADAS:

Para a análise da composição elementar, química e morfológica pretendida para os vidros, foram escolhidos fragmentos representativos dos vitrais em estudo, os quais foram submetidos a técnicas não destrutivas de espectrometria de fluorescência de raios-X, espectrometrias com feixes de iões, espectrofotometria no UV-Vis, microscopia óptica e ainda espectrometria Raman.

Espectrometria de micro-fluorescência de raios-X (μ -EDXRF)

As amostras foram submetidas a análises multi-elementar por micro-fluorescência de raios-X por dispersão em energia (μ -EDXRF, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*).

Esta é uma técnica analítica não destrutiva, de grande precisão, com capacidade de detecção multi-elementar, utilizada para identificar os elementos presentes em amostras sólidas, líquidas ou gasosas e determinar as suas concentrações. Na caracterização de amostras sólidas, a espessura analisada poderá variar entre alguns micrómetros até cerca de 100 μm , dependendo da composição química da amostra [SOARES, 2004].

As amostras foram todas analisadas por μ -EDXRF num equipamento ArtTAX da Intax[®], com ampola de raios-X com ânodo de molibdénio, produzindo um feixe primário que, com o auxílio de um sistema de guias capilares, tem um diâmetro de 70 μm , e com um detector XFlash[®] para aquisição dos espectros de cada ponto analisado. Todas as análises foram realizadas sob as mesmas condições: tensão de excitação de 40 kV e intensidade de feixe de excitação de 600 μA , com tempos de aquisição de 300 s e atmosfera de hélio³.

Antes da análise, foi necessário efectuar uma limpeza superficial de algumas amostras, para se remover os elementos alheios à composição do vidro, como elementos de corrosão e/ou sujidade.

Para a análise quantitativa, recorreu-se ao programa WinAXIL (Analysis of X-ray spectra by a non-linear interactive least-squares). Para tal, foi necessário utilizar padrões, pelo que foram utilizados os padrões *Corning reference glass C* e *reference glass D* (cf. Anexo V). Sabendo que a capacidade analítica do equipamento está limitada a $Z > 13$, ou seja, não detecta a presença de sódio nem magnésio, a quantificação deste elemento foi efectuada por diferença. Este é um método menos rigoroso, sendo necessário considerar que poderão existir outros elementos leves nas amostras, como por exemplo Mg, que não é possível quantificar em simultâneo com o Na [BRILL, 1999].

Espectrometrias de Feixes de Iões

Algumas amostras de vidro, pintura com grisalha e ainda pintura a amarelo de prata foram submetidas a análise por Espectrometria de Raios-X Induzidos por Iões (PIXE, Particle Induced X-ray Emission) e Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry). Estas análises realizaram-se na microsonda nuclear do Laboratório de Feixes de Iões do Instituto Tecnológico e Nuclear.

³ A atmosfera de hélio facilita a detecção dos elementos mais leves, *e.g.* Si.

A combinação das técnicas de PIXE e RBS, recorrendo a um feixe focado e com varrimento, numa microsonda nuclear, permite a obtenção de mapas da distribuição dos elementos presentes na matriz do vidro assim como nas pinturas e produtos de corrosão.

As amostras foram submetidas a análise da superfície, para identificação dos elementos na matriz do vidro e da pintura a grisalha, e da secção transversal, para estudo das camadas de pintura, ou seja, dos elementos característicos da grisalha e do amarelo de prata, e as respectivas migrações. Foram ainda caracterizados os produtos de corrosão presentes nas superfícies.

Os mapas com as distribuições dos elementos da superfície do vidro e pinturas foram obtidos através de espectros de PIXE e RBS, com um feixe de iões H^+ com 2 MeV de energia, focado em dimensões de cerca de $3 \mu m \times 4 \mu m$, e com correntes inferiores a 100 pA. Os espectros de raios-X foram recolhidos com um detector de Si (Li) com resolução de 145 eV, colocado a um ângulo de 135° relativamente à direcção do feixe. Simultaneamente, foram recolhidos os espectros de RBS, que permitem fornecer informação adicional sobre as amostras. Para tal, foi utilizado um detector de Si, de barreira de superfície, com 17 keV de resolução em energia, colocado a 140° em relação à direcção e sentido de propagação do feixe.

Espectrometria de absorção óptica no UV-Vis

A cor do vidro deve-se essencialmente à natureza dos colorantes iónicos presentes, que são geralmente grupos cromóforos constituídos por catiões de metais de transição. Assim, com o intuito de determinar os iões e respectivas coordenações, responsáveis pelas cores dos vidros, as amostras foram submetidas a análises de absorção óptica. Esta técnica é baseada na interacção da radiação electromagnética com a matéria, compreendida entre no intervalo 160-780 nm (a zona do visível e ultravioleta, UV-VIS).

Os espectros de absorção obtidos nesta gama permitem obter informação sobre as configurações geométricas que se encontram associadas aos iões dos metais de transição introduzidos na matriz do vidro, com a finalidade de lhe conferir cor [WEYL, 1999] [NAVARRO, 1991].

Tabela 1. Alguns iões metálicos usados como colorantes em vidros silicatados [NAVARRO, 1991].

Óxido colorante	Estado de oxidação	Cor
Cobre	Cu^+	Verde
	Cu^{2+}	Azul
Cobalto	Co^{2+}	Azul
	Co^{3+}	Verde
Crómio	Cr^{3+}	Verde
	Cr^{6+}	Amarelo
Manganês	Mn^{2+}	Amarelo
	Mn^{3+}	Púrpura
Ferro	Fe^{2+}	Azul
	Fe^{3+}	Amarelo

Assim, a cor no vidro depende da configuração electrónica dos catiões colorantes e também da natureza e número de aniões que os rodeiam.

As amostras foram escolhidas cuidadosamente, com as dimensões apropriadas para a análise num espectrofotómetro de absorção Perkin Elmer® Lambda 35, na gama UV – Vis, disponível no DQ-FCT.

Microscopia Óptica (MO)

Muitos detalhes das superfícies não são identificados pelo olho humano, pelo que podem ser observados pelo aumento considerável e controlado das imagens obtidas pelos microscópios ópticos.

O microscópio óptico com recurso à iluminação reflectida e transmitida, com o controlo de luz em campo claro e campo escuro, permite a identificação de contrastes de relevo e imperfeições na superfície, bem como a identificação das morfologias de alteração existentes.

Nos vidros em observação, procurou-se observar amostras de vidros coloridos, como os vidros laminados, superfícies com pintura a amarelo de prata e a grisalha, e ainda, no caso particular do estudo das superfícies dos vidros originais, procurou-se identificar o aparecimento de fissuras, destacamentos e produtos secundários de corrosão.

Para este estudo, foi utilizado um microscópio Axioplan 2, Zeiss®, com máquina fotográfica digital Nikon DMX acoplada, disponível no DCR-FCT.

Espectrometria Raman

A espectrometria Raman baseia-se no fenómeno da dispersão inelástica da luz pela matéria. Esta técnica é frequentemente utilizada no estudo de estruturas moleculares, relacionando os modos de vibração e rotação das moléculas com a sua estrutura.

Ao incidir um feixe de luz monocromática sobre a amostra e examinar, a maior quantidade de luz dispersada por esta apresenta a mesma frequência que a luz incidente, a dispersão Rayleigh (dispersão elástica). Uma pequena fracção dessa luz dispersa apresenta frequências distintas da incidente, como resultado da interacção da luz com a matéria dispersão Raman (dispersão inelástica). A diferença de energia entre o fotão incidente e fotões que são dispersos pelo efeito Raman é igual à energia vibracional dispersa característica da molécula, ou seja, a diferença entre dois níveis de energias de uma vibração molecular [SKOOG, 1998].

Neste trabalho, a técnica de espectrometria Raman foi aplicada na caracterização de produtos de corrosão encontrados nas superfícies dos vidros estudados.

Foi utilizado um espectrómetro micro-Raman LabRam 300, Horiba Jobin Yvon, equipado com um laser de He-Ne de 633 nm, duas redes de difracção (600 linhas/mm e 1800 linhas/mm) e detector CCD de 1024×256 píxeis, com ADC de 16 bits e arrefecido por efeito Peltier.

RESULTADOS

Caracterização do vidro

A utilização das técnicas de espectroscopia permitiu caracterizar a composição elementar dos vidros, bem como dos materiais de pintura.

Tabela 2. Composição (percentagem mássica), de vidros representativos dos painéis da Nave lateral norte (N12An°24, N18An° 25), Capela-Mor (J7-C3-5, J7-C3-30 e J7-C2-56) e Capela do Fundador (J10-H7), obtidos pela técnica de μ -EDXRF.

Amostras	N12A nº 24 (verde)	N18A nº 25 (verde)	J7-C3-5 (púrpura)	J7-C3-30 (incolor)	J7-C2-46 (verde)	J10-H7 (turquesa)
SiO ₂	60,22 ± 0,57	63,85 ± 3,28	54,47 ± 0,45	56,47 ± 2,65	62,89 ± 3,00	61,60 ± 0,54
CaO	12,43 ± 0,25	10,90 ± 1,33	15,32 ± 1,02	18,54 ± 1,58	8,72 ± 0,67	7,25 ± 0,67
K ₂ O	17,76 ± 0,19	16,28 ± 1,61	12,68 ± 0,28	4,47 ± 0,19	0,35 ± 0,05	3,12 ± 0,07
MnO	1,63 ± 0,05	1,50 ± 0,08	1,59 ± 0,20	0,68 ± 0,05	0,15 ± 0,02	0,60 ± 0,02
Fe ₂ O ₃	0,76 ± 0,03	0,74 ± 0,02	0,46 ± 0,07	0,49 ± 0,04	-	0,55 ± 0,07
CuO	6,09 ± 0,22	5,54 ± 0,44	-	-	0,26 ± 0,02	3,82 ± 0,13
ZnO	0,50 ± 0,02	0,56 ± 0,10	-	-	-	-
PbO	0,14 ± 0,04	0,20 ± 0,11	-	-	-	-
TiO ₂	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,18 ± 0,02	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	0,46 ± 0,04	-
P	-	-	-	-	-	0,23 ± 0,01
S	-	-	0,60 ± 0,27	0,26 ± 0,18	0,36 ± 0,32	0,98 ± 0,44
Cl	0,44 ± 0,08	0,32 ± 0,07	-	0,30 ± 0,06	-	0,65 ± 0,10
Σ	100,13	100,05	84,74	81,13	72,37	77,59
Na ₂ O	-	-	15	18	27	21

A quantificação multi-elementar das amostras de vidro foi obtida por μ -EDXRF. Os resultados mais representativos destas análises encontram-se resumidos nas Tabela 2, podendo encontrar-se a totalidade dos resultados obtidos nas tabelas apresentadas nos Anexos VI e VII.

Tal como esperado, os vidros apresentam, como elementos maioritários, o Si, o Ca e o K ou o Na. Os vidros do século XV analisados são compostos maioritariamente por misturas de óxidos de Si, K, Ca, Mn e Pb, e ainda de Fe e de Cu, usados como colorantes. A composição encontrada está de acordo com os receituários da época [HAWTHORNE, 1979]. Os elementos maioritários indicam que estes vidros foram produzidos pela fusão de óxidos ácidos (SiO₂ a partir de quartzo, de sílex ou de areia siliciosa) e de compostos de potássio (óxidos, carbonatos ou sulfatos) todos eles obtidos a partir de cinzas de plantas terrestres. Estes vidros são designados por vidros potássicos (*cf.* Anexo VI).

Na análise dos espectros, das amostras da Capela-Mor e Capela do Fundador presume-se a presença de Na, presumivelmente na forma de Na₂O, em quantidades significativas. As amostras J7-C3-5 e J7-C3-31, que pertencem ao mesmo painel, apresentam composições próximas e são possivelmente os exemplares originais do século XVI, enquanto que as restantes amostras, caracterizadas pelo elevado teor de Na₂O (com 20% e 30% em massa, apresentam composições frequentemente mais próximas das dos vidros do século XX. O vidro J10-H7, fragmento pertencente à Capela do Fundador, apresenta também uma elevada concentração de sódio e cálcio (*cf.* Anexo VII).

Na Figura 1, apresentam-se os espectros de absorção óptica obtidos nas análises de algumas das amostras de vidros coloridos.

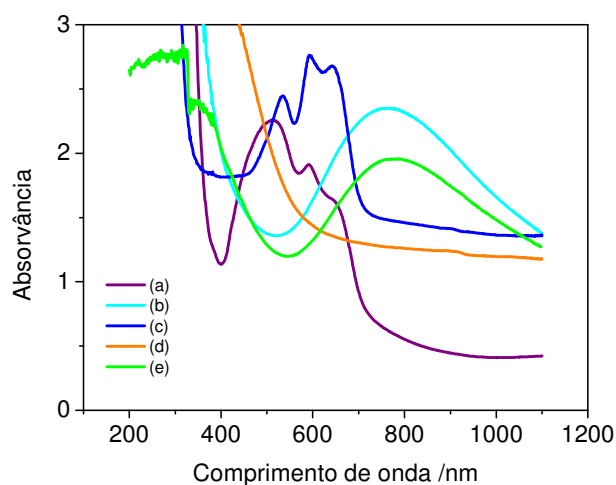


Figura 1. Espectros de absorção óptica de vidros de cor (a) púrpura (J7-C3-31), (b) turquesa (J10-H7), (c) azul (J10-CF), (d) laranja (J18-Bandeira), (e) verde (J4-C2).

O espectro (a) foi obtido de um vidro que apresenta uma intensa coloração púrpura, sendo possível identificar a mistura de dois agentes colorantes: o ião Co^{2+} , que apresenta uma tripla banda de absorção a 540 nm, 590 nm e 640 nm, e o ião Mn^{3+} , associado a uma banda de absorção a 500 nm. A tonalidade turquesa do vidro J10-H7 é conferida pelos iões Cu^{2+} , que correspondem a uma banda ampla e intensa com o máximo entre 780 nm e 810 nm, como se pode ver no espectro (b) da Figura 1. A coloração azul do vidro J10-CF espectro (c), é atribuída ao cobalto que apresenta as três bandas de absorção já identificadas no espectro (a). O espectro (d) da Figura 1 apresenta um limiar de absorção a 590 nm, que corresponde à cor laranja do vidro, mas para o qual não se identificou o metal associado. O espectro (e) da Figura 1 apresenta uma banda localizada a 800 nm, referente aos iões Cu^{2+} , que explica a cor verde do vidro analisado [NAVARRO, 1991].

Foram ainda obtidos espectros de vidros vermelhos, de duas camadas (incolor/vermelho), um dos quais se apresenta na Figura 2.

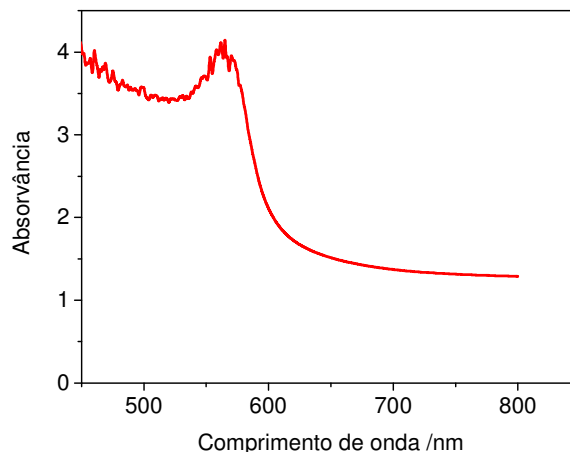


Figura 2. Espectros de absorção óptica de vidros vermelhos e duas camadas (incolor/vermelho).

Este espectro apresenta um pico de absorção a 585 nm, que é característico dos vidros vermelhos de Cu, os vidros rubi de cobre [NAVARRO, 1991].

O estudo dos vidros coloridos foi complementado com o recurso à microsonda nuclear, tendo-se obtido mapas de distribuição elementar dos constituintes do vidro, em vidros de duas e três camadas. Os resultados apresentam-se nas Figuras 3 e 4 que representam a análise do plano transversal apresentado nas fotografias (em (a) das figuras referidas).

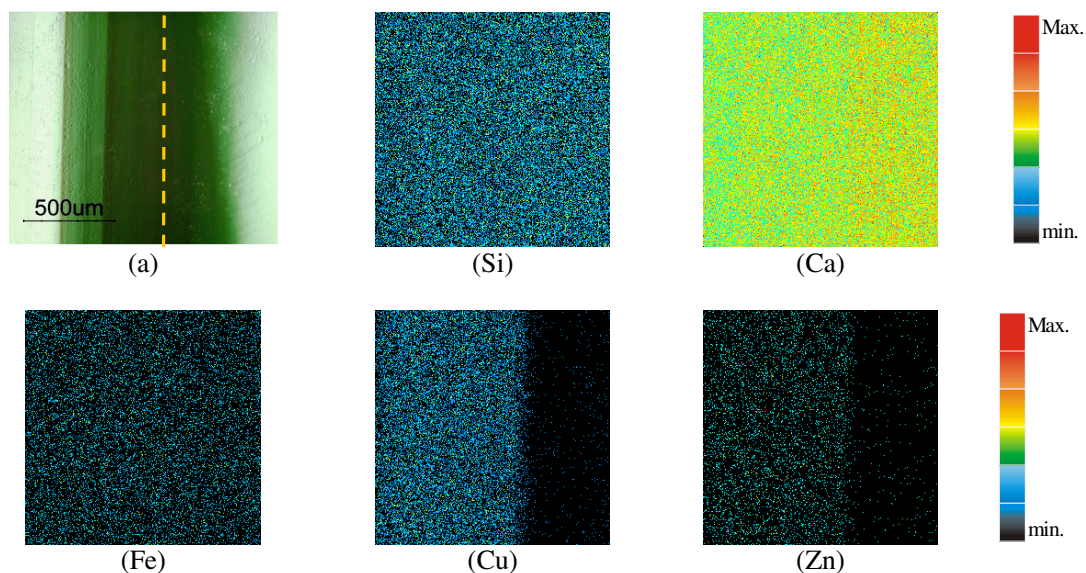


Figura 3. Mapas elementares de uma secção transversal da amostra J4-C2, vidro verde em três camadas (incolor/verde/incolor), representando um varrimento de $1060 \times 1060 \mu\text{m}^2$, da região à direita da linha tracejada na fotografia de MO em (a).

Na Figura 3, mostram-se os mapas obtidos da análise da secção transversal de um vidro de três camadas, incolor/verde/incolor. A região correspondente à coloração verde apresenta um conteúdo mais elevado de Cu e Zn.

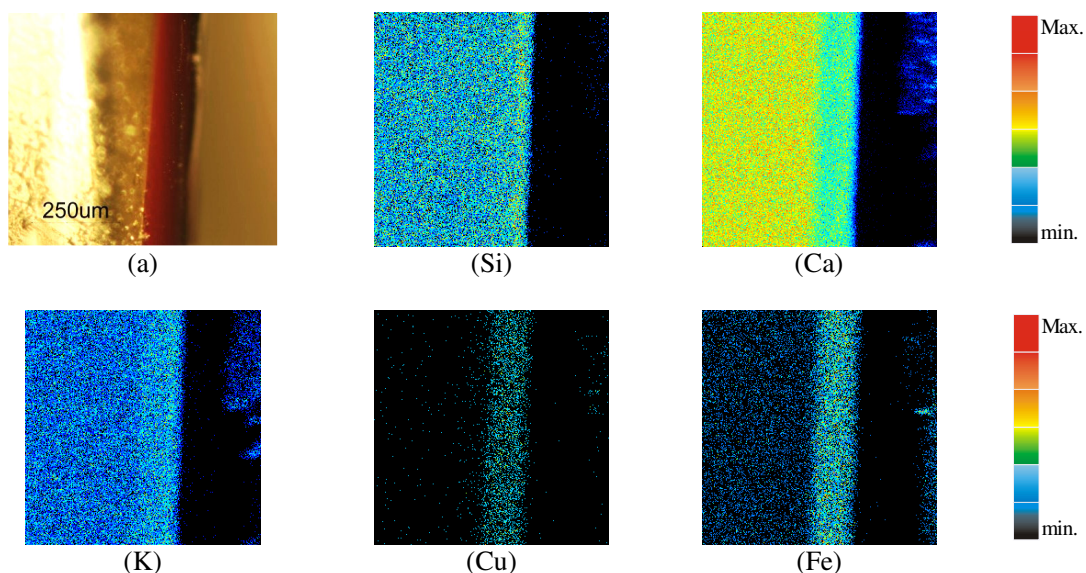


Figura 4. Mapas elementares da secção transversal da amostra J10-B4, vidro vermelho em duas lâminas (incolor/vermelho), com varrimento de $530 \times 530 \mu\text{m}^2$. (a) Vista da mesma secção em MO.

Nos mapas apresentados na Figura 4 é evidente a presença do Cu e o aumento da concentração de Fe, os quais serão responsáveis pela coloração da lâmina vermelha que se pode ver na Figura 4 (a).

Técnicas de decoração

Através do recurso à análise por microsonda nuclear foi também possível obter mapas de distribuição elementar dos constituintes do vidro e grisalhas existentes na superfície das amostras.

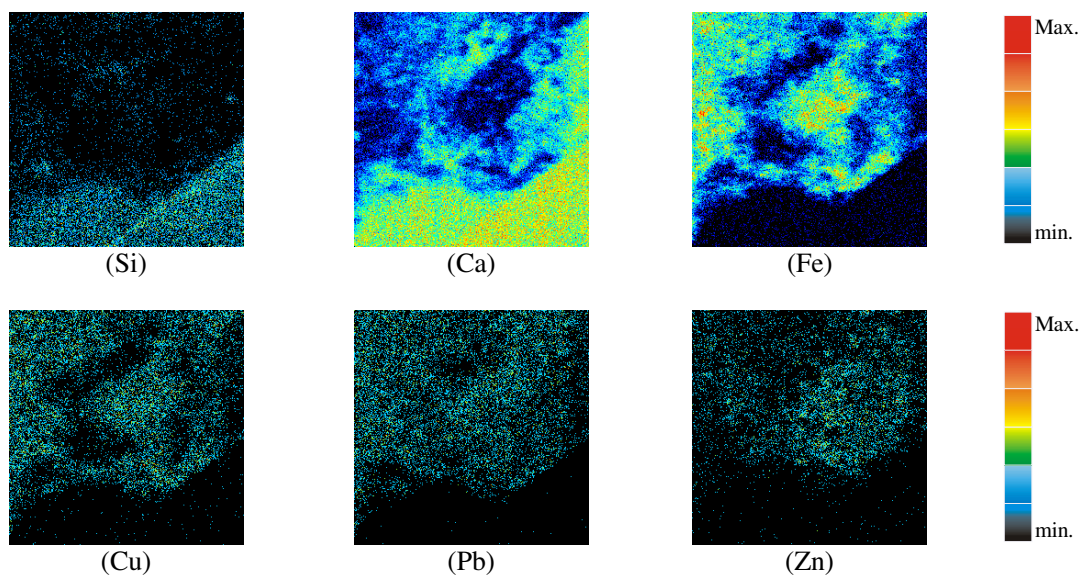


Figura 5. Mapas elementares da superfície da amostra J7 C3 30, (varrimento de $530 \times 530 \mu\text{m}^2$).

Na Figura 5, apresenta-se um exemplo dos mapas obtidos para a superfície de um vidro incolor, que apresenta a distribuição dos elementos Si, Ca, Fe, Cu, Mn, Zn e Pb.

A estrutura destas grisalhas foi ainda estudada pela análise de secções transversais das amostras, apresentando-se um exemplo dos mapas assim obtidos na Figura 6.

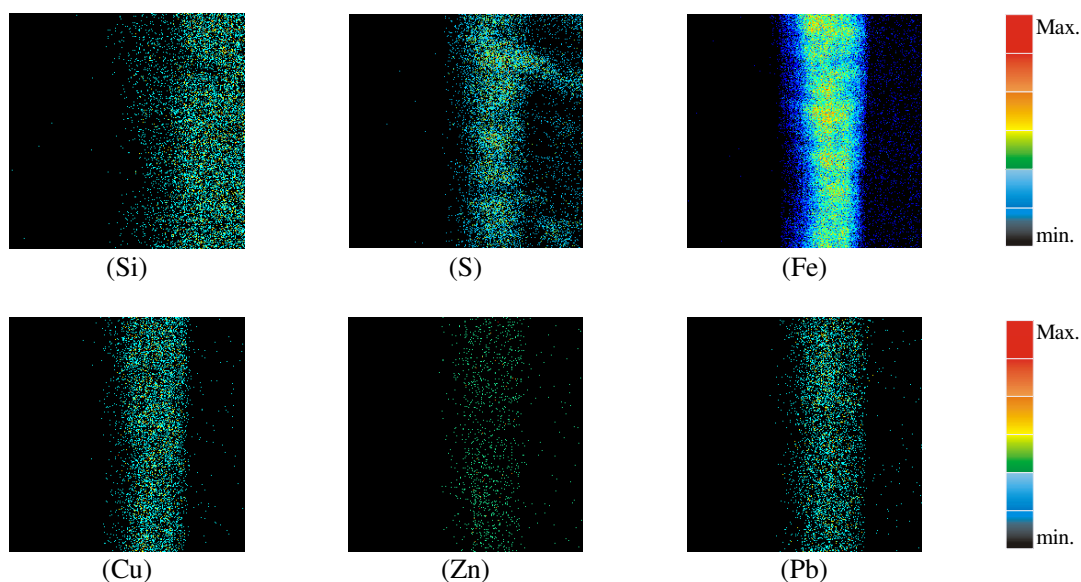


Figura 6. Mapas elementares da secção transversal da amostra J7 C3 30, com decoração a grisalha numa superfície (varrimento de $106 \times 106 \mu\text{m}$).

Nos mapas, é facilmente identificada a região da grisalha pela abundância dos elementos Fe, Cu, Zn, Pb e S, que migraram para o interior do vidro. Pela visualização desta estrutura, torna-se claro o processo de aplicação e de fixação da grisalha no vidro, percebendo-se que as temperaturas atingidas foram suficientes para levar a mistura do fundente a integrar-se com o suporte vítreo.

A técnica de PIXE permite a quantificação sem recurso a padrões, pelo que foi utilizada para a quantificação dos óxidos constituintes das grisalhas. Na Tabela 3, apresentam-se os resultados obtidos das grisalhas analisadas (cf. Anexos VI e VII).

Tabela 3. Composição (expressa em percentagem mássica) das superfícies com grisalhas representativas dos painéis da Nave lateral norte (N12A zi e N18A n.º25), da Capela-Mor (J7-C3-31, J7-C3-30 e J5-C4).

Amostras	N12A zi Castanha	N18A n.º 25 Castanha	J7-C3-31 Negra	J7-C3-30 Castanha	J5-C4 Cinza escura
SiO ₂	49,79 ± 1,63	51,97 ± 1,11	38,37 ± 1,54	21,57 ± 1,00	33,85 ± 0,97
CaO	21,49 ± 0,76	7,23 ± 0,96	21,93 ± 0,97	7,59 ± 0,98	13,67 ± 0,50
K ₂ O	4,23 ± 0,88	1,20 ± 0,12	15,07 ± 1,78	0,94 ± 0,10	0,62 ± 0,16
MnO	1,56 ± 0,18	1,43 ± 0,27	1,92 ± 0,63	0,20 ± 0,03	4,92 ± 0,30
Fe ₂ O ₃	10,34 ± 0,68	17,29 ± 0,47	14,6 ± 2,21	38,84 ± 0,46	13,58 ± 0,50
CuO	1,92 ± 0,19	3,40 ± 0,95	1,15 ± 0,10	3,68 ± 0,00	0,18 ± 0,00
ZnO	2,51 ± 0,21	6,56 ± 1,72	0,27 ± 0,20	1,00 ± 0,10	0,3 ± 0,13
PbO	4,36 ± 1,85	8,06 ± 1,12	5,24 ± 1,00	23,03 ± 0,00	27,92 ± 1,20
TiO ₂	0,28 ± 0,23	0,09 ± 0,08	0,25 ± 0,30	0,11 ± 0,50	0,23 ± 0,00
Cr ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	3,92 ± 0,14
CoO	nd	nd	0,15 ± 0,17	nd	2,01 ± 0,70
Cl	3,52 ± 2,83	2,77 ± 1,70	0,88 ± 0,10	2,03 ± 1,00	1,58 ± 1,10

A superfície com pintura a amarelo de prata foi também visualmente identificada e depois caracterizada por microsonda nuclear. Neste trabalho, pretendeu-se efectuar o estudo das superfícies com pintura a amarelo de prata, encontrado nos diferentes vitrais estudados.

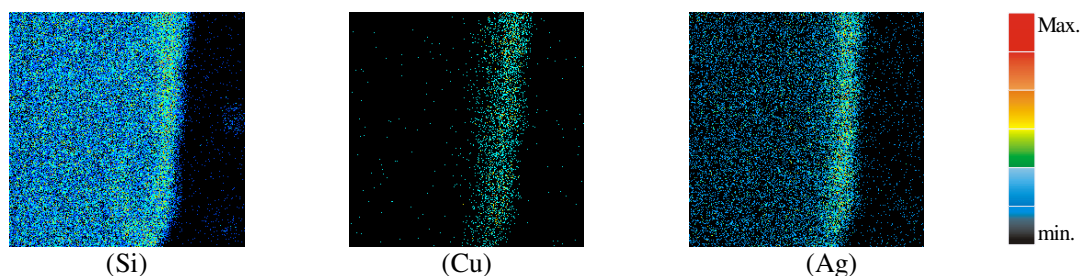


Figura 7. Mapas obtidos na análise de PIXE com varrimento de $106 \times 106 \mu\text{m}^2$ da secção transversal da amostra J7-C1, com pintura a amarelo de prata numa superfície.

Na Figura 7, apresentam-se os mapas de uma secção transversal com uma camada de pintura a amarelo de prata, dos quais é possível identificar a presença de Cu e Ag, o primeiro confinado a uma região superficial e o segundo com uma distribuição que indica ter ocorrido difusão na matriz vítrea. Na região de difusão, a densidade e distribuição de intensidade dos raios-X da prata parece constante, indicando que a distribuição deste elemento é aproximadamente uniforme ou lentamente variável numa espessura da ordem de grandeza de 0,1 mm.

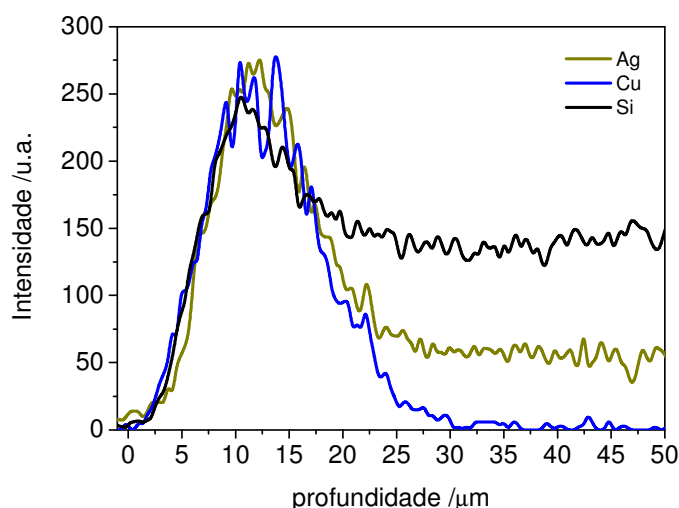


Figura 8. Perfis de concentração dos elementos Si, Cu e Ag da amostra J7-C3-30, por análise da secção transversal.

Completando a informação dos mapas anteriores (Figura 7), apresentam-se na Figura 8 os perfis de concentração, obtidos de uma secção transversal, correspondentes aos mapas da Figura 7. À superfície, é claramente discernível uma região com Cu e Ag, intimamente misturados com o Si. Esta camada tem uma espessura característica (tomada a meia altura dos perfis) de cerca de 12 μm , e concentra a totalidade do Cu e uma fracção importante da Ag. Os perfis de concentração do Cu e Ag mostram claramente que, no processo de pintura a amarelo de prata, ocorreu difusão da prata na matriz vítrea durante o recozimento. A prata distribui-se com uma concentração aproximadamente constante até, pelo menos, 50 μm de profundidade, confirmando as conclusões extraídas da análise dos mapas da Figura 7.

Pelos estudos preliminares por microsonda, procurou-se apurar ainda a composição da superfície com pintura a amarelo de prata em vidros de diferentes épocas, principalmente a quantidade de prata e de cobre. Assim, foi possível constatar que a quantidade de prata é superior nos vidros mais antigos, reduzindo-se em detrimento do consequente aumento da quantidade de cobre, nas superfícies com pinturas a amarelo de prata modernas.

Estes vidros foram ainda analisados por absorção óptica no UV-Vis, apresentando-se o respectivo espectro na Figura 9.

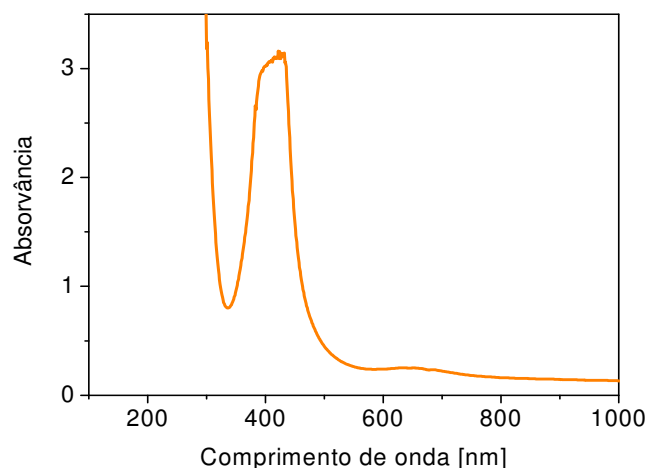


Figura 9. Espectros de absorção óptica da amostra J7-C1, com pintura com amarelo de prata.

O espectro apresentado na Figura 10, tem um pico de absorção a 440nm, que é característico dos vidros silicatados com nanopartículas de prata [NAVARRO, 1991].

Identificação das morfologias de corrosão

A análise dos vidros de vitral por microscopia óptica revelou a existência de diversas alterações características de corrosão.

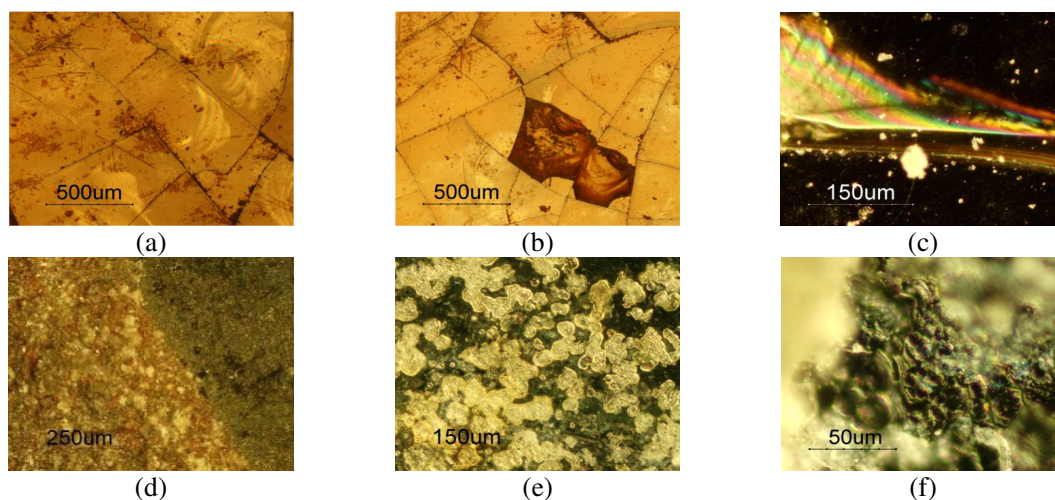


Figura 10. Fotografias de MO obtidas de superfícies da amostra representativa, J18-Bandeira, revelando a existência de diferentes produtos de corrosão.

No conjunto de fotografias apresentado na Figura 10, é possível identificar fissuras e perda de material por destacamento (*cf.* com (a) e (b) da Figura 10). Nas regiões de destacamento, observou-se ainda o desenvolvimento de estruturas brancas de aparência cristalina. Em (c), é visível a iridescência, observável por toda a superfície. Nas fotografias (d), (e), (f) da mesma figura, pode observar-se a existência de estruturas brancas dispersas na superfície do vidro. Em (d), mostra-se uma área de transição entre vidro descoberto e a pintura a grisalha. Na zona à esquerda da imagem (a camada de pintura a grisalha), é notória a existência do mesmo tipo de estruturas. Nas fotografias (e), observam-

se estas mesmas estruturas em aglomerados com dispersões diferentes. Finalmente, em (f), pode observar-se o aspecto do vidro alterado sob essas estruturas de aparência cristalina.

A caracterização destes produtos de corrosão foi efectuada por recurso à análise destas superfícies por espectrometria micro-Raman.

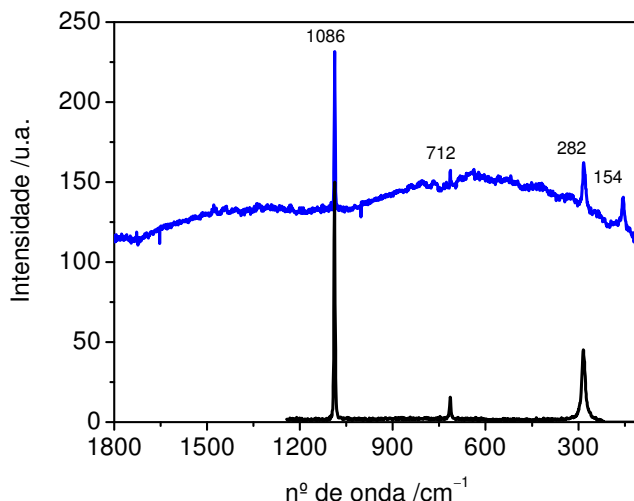


Figura 11. Espectros de micro-Raman: a azul, o espectro obtido da superfície da amostra de vidro J18-Bandeira, apresentando a existência de produtos secundários de corrosão; a preto, o espectro disponível na base de dados.

Na Figura 11, apresentam-se o espectro obtido, sendo que os picos traçados são característicos do carbonato de cálcio [STUART, 2007]. Esta forma secundária de corrosão do carbonato de cálcio pôde ser confirmada com os espectros disponíveis na base de dados do equipamento. O espectro apresentado a azul, foi obtido pela análise da amostra e o espectro apresentado a preto, é um espectro disponível na base de dados. Verificou-se que os picos são concordantes, sendo que o pico observado a 154 cm⁻¹ não é apresentado no espectro disponível na base de dados, mas verificou-se a sua correspondência pela bibliografia [STUART, 2007].

Para complementar o estudo dos mecanismos de corrosão, foram produzidos vidros-modelo de 3 tipos, com composições de base e cores semelhantes às dos vidros medievais: vidro incolor, vidro verde de ferro e vidro azul de cobre. Estes foram submetidos a imersão em água destilada por um período de 30 dias.

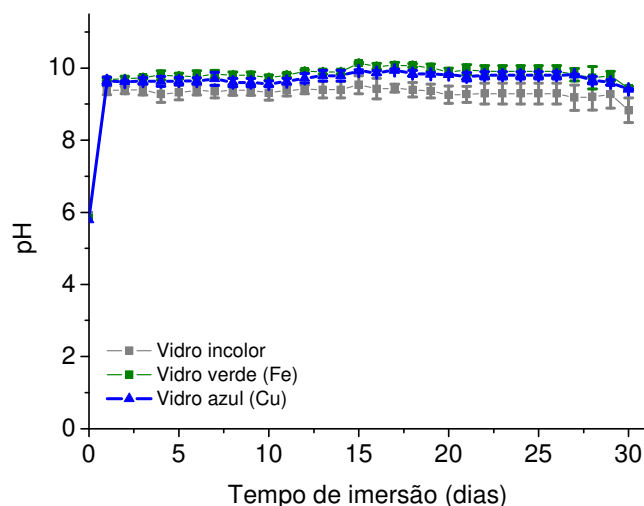


Figura 12. Gráfico de evolução do pH, ao longo do 1º ensaio de 30 dias de imersão.

Na Figura 12, apresenta-se graficamente a evolução do pH da água, medido diariamente, para cada uma das situações de imersão dos vidros-modelo. A evolução foi idêntica para todas as amostras. No primeiro dia, a subida do pH foi bastante rápida, sendo que posteriormente se manteve estável em valores de pH superiores a 9. Com base na bibliografia, interpreta-se esta evolução temporal do pH como indiciadora de desenvolvimento dum processo de corrosão, com a formação de carbonato na superfície do vidro [VERITA, 1998].

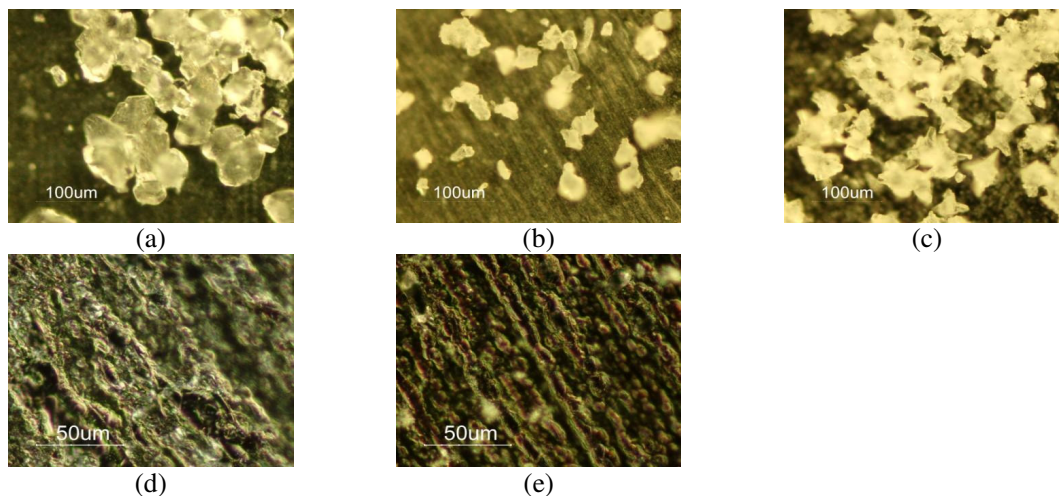


Figura 13. Fotografias de MO obtidas das superfícies dos vidros produzidos, após 30 dias de imersão, (a) vidro incolor, (b) e (d) vidro verde e (c) e (e) vidro azul.

Nos vidros que foram submetidos à imersão por 30 dias, é evidente a alteração das superfícies. Estas apresentam-se, à vista desarmada, rugosas e granuladas, com coloração esbranquiçada. O exame microscópico revela a existência de cristais. As fotografias obtidas nos exames das superfícies por microscopia óptica apresentam-se na Figura 13. Em (a), (b) e (c), pode observar-se a ocorrência de cristais, mais desenvolvidos no caso do vidro azul de cobre (c). Em (d) e (e), observam-se as

superfícies dos vidros depois de limpas mecanicamente com água e etanol, acção pela qual se removeram os cristais existentes.

Após o primeiro ensaio de imersão, os vidros utilizados foram limpos, tendo-se removido a camada superficial de sais, após o que foram sujeitos a um segundo teste de imersão em água, novamente durante 30 dias.

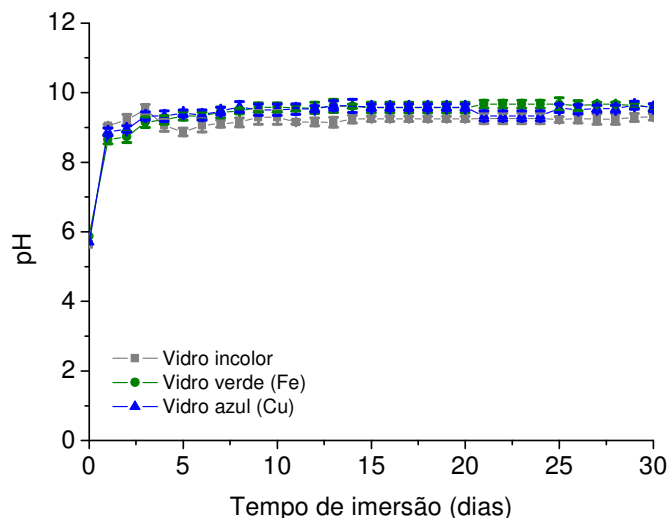


Figura 14. Gráfico de evolução do pH, ao longo do 2º ensaio, de 30 dias de imersão.

O gráfico apresentado na Figura 14 mostra a evolução do pH da água durante o segundo ensaio de imersão de mais 30 dias. As curvas mostram que a evolução do pH foi semelhante à ocorrida durante o primeiro ensaio de imersão (Figura 12).

Após este segundo ensaio, algumas amostras foram parcialmente limpas, para verificar as alterações ocorridas na superfície.

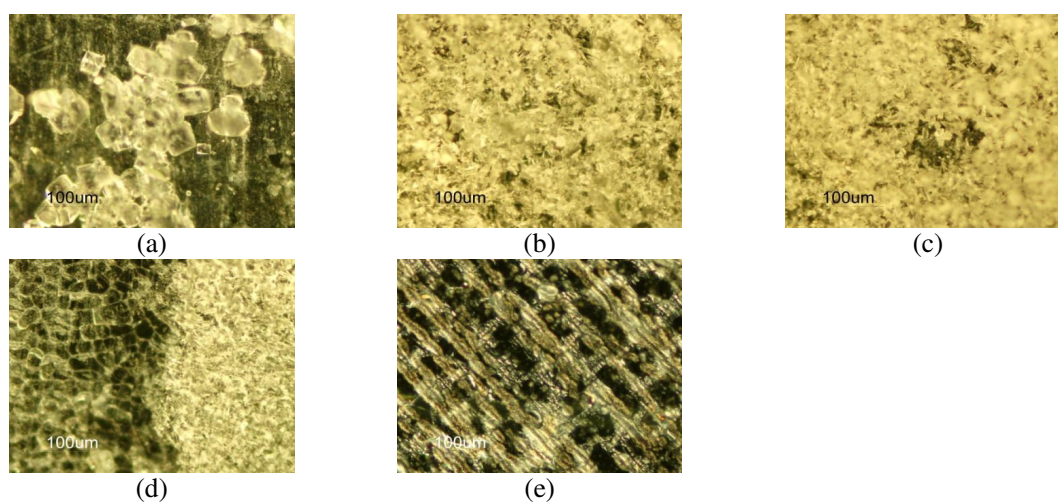


Figura 15. Fotografias de MO obtidas das superfícies dos vidros produzidos, após o 2º ensaio de imersão, (a) vidro incolor, (b) e (d) vidro verde, (c) e (e) vidro azul.

As fotografias obtidas com microscópio óptico, apresentadas na Figura 15, respeitam às superfícies das amostras, após os dois ensaios de imersão. No vidro incolor, fotografia (a), observou-se

a formação de zonas pontuais de cristais bem definidos. Enquanto que nas fotografias (b) e (c), verifica-se que as camadas de cristais formadas no vidro verde e no vidro azul, são bastante regulares por toda a superfície, pelo que os cristais parecem pouco definidos. Em (d), é apresentada uma zona de fronteira (superfície limpa/superfície com cristais) numa amostra verde. Por sua vez, na fotografia (e), vidro azul, pode-se observar melhor uma superfície após remoção dos cristais, que se apresenta irregular e com alguns alvéolos com tendência longitudinal.

Para os vidros-modelo utilizados nos ensaios de corrosão acelerada por imersão foram traçados mapas por análise em PIXE, após o 1º ensaio e após o 2º ensaio.

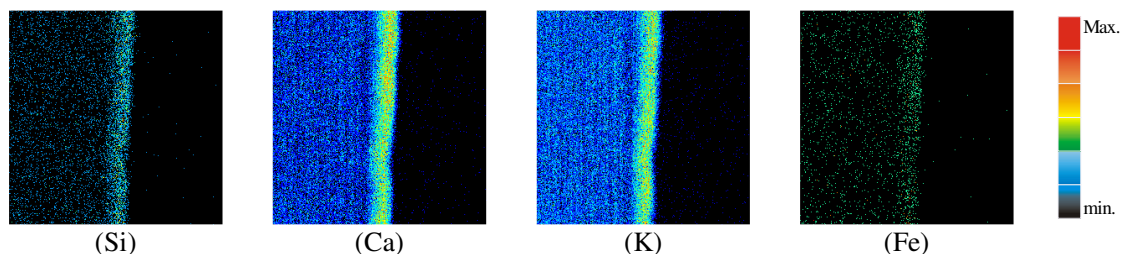


Figura 16. Mapas obtidos na análise de PIXE com varrimento de $132 \times 132 \mu\text{m}^2$ da secção transversal do vidro-modelo verde, após o 1º ensaio de 30 dias de imersão.

Nos mapas apresentados na Figura 16, numa amostra verde, verifica-se que após o 1º ensaio de imersão, houve a alteração da composição química do vidro, com enriquecimento em Si, Ca K e Fe.

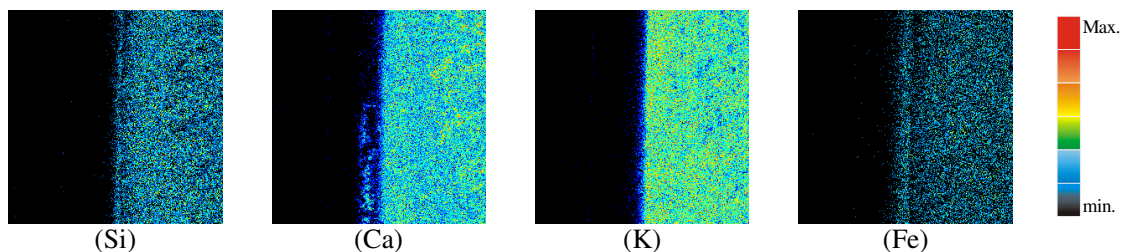


Figura 17. Mapas obtidos na análise de PIXE com varrimento de $1320 \times 1320 \mu\text{m}^2$ da secção transversal do vidro-modelo verde, após os dois ensaios (30 + 30 dias) de imersão.

Ao fim do segundo ensaio, em que as amostras estiveram submetidas a 60 dias de imersão, a área de enriquecimento aumentou cerca de 10 vezes. Pode-se notar, pelos mapas de Si e Fe (Figura 17), que na zona superior se inicia um processo de destacamento da camada alterada da superfície, que já apresenta menos quantidade de Ca. O mesmo efeito de alteração da superfície foi verificado nos vidros azuis com Cu.

DISCUSSÃO

Neste trabalho, foram analisados fragmentos de vidros dos séculos XV, XVI e XX, de diversos painéis de vitral do Mosteiro de Santa Maria da Vitória da Batalha, pela combinação de diversas técnicas não destrutivas. Foi assim possível conhecer a composição dos vidros incolores e coloridos e das respectivas pinturas, a grisalha e amarelo de prata, utilizados no fabrico do vitral medieval (séculos XV e XVI) e nos restauros executados posteriormente. Foram ainda identificados os produtos de corrosão das superfícies, que foram comparados com os resultados de ensaios de corrosão acelerados. Toda a informação aqui obtida constitui uma mais valia para os historiadores e conservadores deste testemunho histórico-artístico.

Os resultados reunidos nos Anexos VI e VII condensam-se na Figura 18, na forma de uma representação das concentrações obtidas para o K_2O versus concentrações de CaO . Para efeitos comparativos foram também incluídos os resultados do estudo efectuado por Robert Brill [BRILL, 1999].

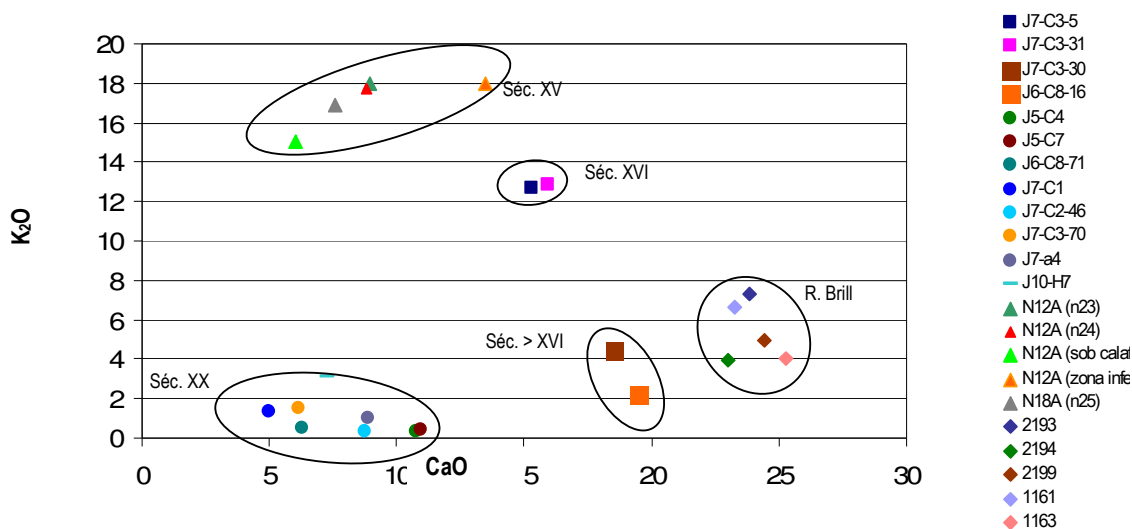


Figura 18. Concentração de K_2O vs. concentração de CaO (em percentagem mássica), para os fragmentos de vidro da Nave lateral norte, da Capela-Mor, da Capela do Fundador e as apresentadas por Brill.

Sendo estas amostras provenientes de diferentes épocas em que as técnicas de produção do vidro se alteraram e desenvolveram, as composições apresentam grandes diferenças. No entanto, como a Figura 18 deixa perceber claramente, foi possível estabelecer grupos de semelhança, i.e. associações de vidros com composições próximas, claramente distintos e disjuntos entre si, aos quais se podem associar períodos históricos bem determinados. Estas amostras podem ser divididas em essencialmente quatro grupos. Com maior quantidade de K_2O , temos os dois grupos que foram reconhecidos como sendo originais do século XV, todas as amostras provenientes da Nave lateral norte, e do século XVI, os fragmentos J7-C3-5 e J7-C3-31 do painel *Fuga para o Egipto* da Capela-Mor. Do mesmo painel temos ainda os fragmentos J7-C, J7-C2-46, J7-C3-70, e J7-a4 que foram certamente produzidos aquando do restauro realizado nos anos 30 pela Oficina de Ricardo Leone, agrupados no grupo

designado como do século XX, que são caracterizados pelos menores teores de K_2O (muito provavelmente por substituição por Na_2O). O vidro J7-C3-30, que corresponde aos fragmentos existentes do *Rosto de São José* fragmentado, foi datado como proveniente dum restauro não documentado, posterior ao século XVI.

Com esta análise, encontramos ainda um outro grupo relativo às composições apresentadas por Robert Brill, de análises que fez a amostras do Mosteiro, com origem e localização desconhecida, que nos indica como sendo do século XVI [BRILL, 1999].

Os vidros do século XV e XVI podem caracterizar-se como sendo vidros calco-potássicos. Por sua vez, os provenientes de restauros posteriores, serão vidros calco-sódicos ou sódico-calco-potássicos, de acordo com o esquema proposto por Olivier Schalm, reproduzido na Figura 19, que classifica os vidros pelas suas composições.

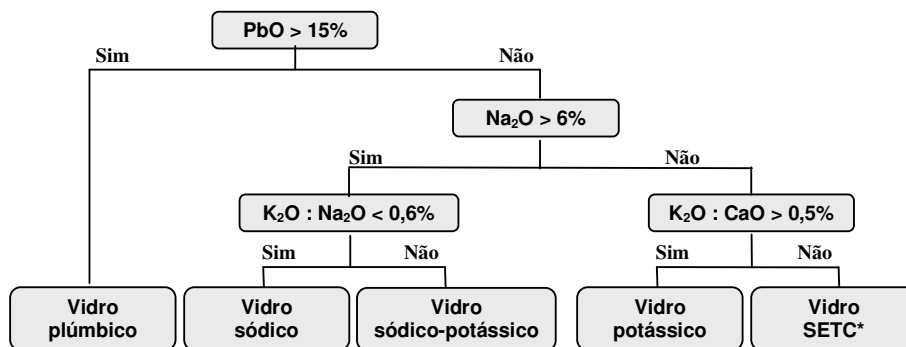


Figura 19. Esquema de classificação de vidros de acordo com a sua composição [SCHALM, 2007]
(* SETC – vidro silicatado sódico com elevado teor de cálcio).

Como base para este estudo, adoptou-se a obra de Carlos Barros e as datações realizadas pelo próprio em 1983, que certamente só foram realizadas de forma visual e talvez pela textura material [BARROS, 1983]. Contudo, no desenvolvimento deste estudo, surgiram dados que discordam das datações publicadas.

Seguindo o esquema baseado na proposta de classificação apresentada por Schalm [SCHALM, 2007], e sabendo que os vidros medievais são distintos dos vidros modernos, essencialmente pela presença do potássio como composto maioritário em contraste com o sódio, e segundo a bibliografia, pode considerar-se seguramente que o vidro potássico foi o tipo mais utilizado no período da Idade Média, em particular na arte do vitral, enquanto que os vidros do século XX, vidros modernos, são vidros sódicos. Estas duas relações (composição/época) serviram de base para se poder datar as amostras de fragmentos em análise, para as quais se verificou que os vidros identificados como sendo do século XV e XVI, são vidros potássicos.

Assim, na Figura 20, apresenta-se uma nova proposta de datação de fragmentos para o painel *Fuga para o Egipto* da janela J7.

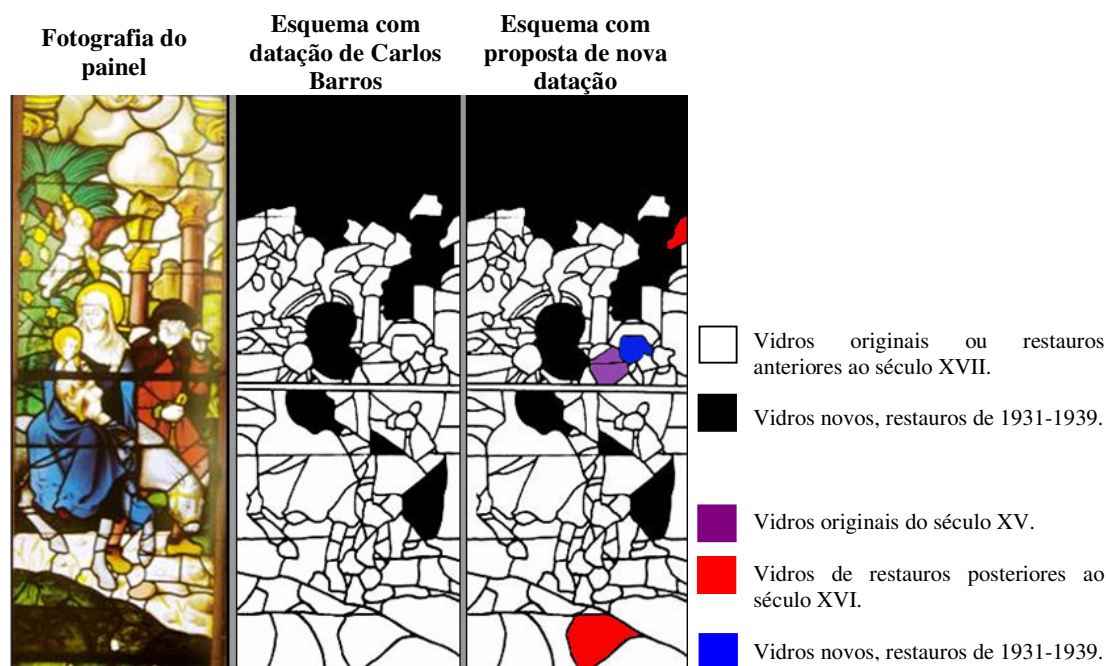


Figura 20. Fotografia do painel da Janela J7, *Fuga para o Egito*, com os esquemas respectivos da datação de Carlos Barros [BARROS, 1983] e com a nova datação proposta para alguns dos fragmentos analisados (à direita).

No estudo dos diferentes vidros coloridos, realizado com EDXRF, podem-se identificar os elementos presentes responsáveis pela cor. Este foi complementado com análise por microsonda nuclear, com que se investigou a distribuição destes elementos. A espectroscopia óptica no UV-Vis permitiu conhecer os principais estados de oxidação e coordenação dos iões metálicos, que são os principais agentes colorantes dos vidros.

As amostras J7-C3-5 e J7-C3-31, com uma intensa coloração púrpura (*cf.* Figura 2), têm na sua composição, dois agentes colorantes, o cobalto e o manganês: o cobalto apresenta uma tripla banda de absorção, a qual é devida ao ião Co^{2+} na configuração tetraédrica $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4]$ e o Mn^{3+} , cujo ião na forma trivalente e na configuração octaédrica $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6]$, foi identificado pela banda de absorção a 500 nm.

No vidro J10-H7, a tonalidade turquesa é conferida pelos de iões de Cu^{2+} na configuração octaédrica $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$, identificado pela banda intensa com o máximo entre 780 nm e 810 nm.

Na amostra J10-CF, a coloração azul é atribuída ao cobalto na configuração tetraédrica $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4]$, identificada pelas três bandas de absorção localizadas a 540 nm, 590 nm e 640 nm.

O espectro da amostra J18-Bandeira apresenta um limiar de absorção a 590 nm, que corresponde à cor laranja do vidro. Com esta cor seria de esperar a presença das bandas de absorção próprias dos iões Fe^{2+} ou Fe^{3+} em vidros de silicato, localizadas a 380 nm, 420 nm, 440 nm e 1100 nm. Em alternativa, tendo em conta a ausência das bandas referidas, e a presença do limiar de absorção em 590 nm, poder-

se-ia considerar tratar-se de um vidro aventurina de cobre⁴. Contudo, a análise de composição (*cf.* Anexo VII) revela não haver Cu e Fe em quantidades suficientes para sustentar esta hipótese (de acordo com Navarro [NAVARRO, 1991], estes vidros requerem a incorporação de pelo menos 5% de Cu₂O). Consequentemente a cor deste vidro deverá ser atribuída a outro mecanismo, por exemplo à formação de uma dispersão coloidal de agregados submicrométricos de cobre metálico, com dimensões da ordem de 0,1 µm a algumas centenas de nm, como nos vidros rubi de cobre [NAVARRO, 1991]. Este espectro é característico de um semicondutor, levando à suspeita da existência de Cd. Contudo este não foi detectado nas análises por µ-EDXRF ou µ-PIXE. Porém, e porque as riscas L características de Cd podem ter sido mascaradas pelas riscas K do Ca (presente em muito maior concentração) não se pode excluir a possível presença de Cd. Só por meio de análises de µ-EDXRF ou µ-PIXE, capazes de detectar as radiações K do Cd se poderá esclarecer a questão. Ou no caso de não conter Cd, poder-se-ia tratar de um vidro contendo pequenas inclusões, em grande número, de óxidos e hidróxidos de Fe (hematite e goetite) que, sabe-se, em feldspatos conferem a cor alaranjada ou “sunstone”.

Analizou-se ainda um vidro verde que apresentou uma banda localizada a 800 nm, referente aos iões Cu²⁺ [NAVARRO, 1991].

As análises realizadas às pinturas permitiram identificar a composição das grisalhas e da pintura a amarelo de prata, assim como compreender a sua técnica de produção. As grisalhas consistem numa mistura de fundente (vidro moído) com acréscimo de alguns compostos de elementos metálicos, principalmente de Fe e Pb, mas também de Cu e Zn, em proporções bastante irregulares. Nos dados apresentados na Tabela 3, verifica-se que as pinturas consideradas como realizadas no século XX têm um teor de PbO de 20% de massa, enquanto que, em relação às grisalhas de produção medievais, o teor é unicamente de 5% de massa. Observou-se ainda que na composição das grisalhas do séc. XX é possível encontrar a presença de Cr e Co. Concomitantemente verifica-se também que as tonalidades das grisalhas variam bastante, do castanho, cinza, ao quase negro, assim como, por evolução da técnica, as próprias espessuras das camadas de grisalha são maiores nos vidros medievais, tendo-se tornado mais finas posteriormente.

As camadas de pintura com amarelo de prata foram estudadas por microsonda nuclear, tendo-se concluído que na sua produção foi utilizada uma mistura de Ag e Cu, a qual penetrou no vidro, durante o recozimento. A concentração dos elementos metálicos diminui em profundidade, sendo que a presença de Cu é quase nula a 30 µm, mas Ag ainda se encontra presente em concentração apreciável à profundidade de 50 µm (1/3 da do Si à mesma profundidade, e 1/5 do seu valor máximo, que acontece à profundidade de 12 µm, *cf.* Figura 8). Os cálculos preliminares realizados para o estudo da composição da pintura com amarelo de prata indicam a utilização de uma mistura de Ag e Cu na

⁴ O vidro aventurina de cobre apresenta coloração vermelha, devido à presença de inclusões do metal cobre, com dimensões menores que 0,1 mm, formados pelo arrefecimento lento. São característicos pelo brilho metálico. Forma-se em atmosfera moderadamente redutoras a temperaturas superiores a 1100 °C ($\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{FeO} \leftrightarrow 2\text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) [NAVARRO, 1991].

produção do amarelo de prata do séc. XVI, ao contrário do amarelo de prata das amostras produzidas no século XX, pelo *atelier* de Ricardo Leone, cuja composição indica a adição intencional de Cu à mistura, em que a razão Ag/Cu é cerca de dez vezes inferior ao encontrado no amarelo de prata do séc. XVI.

O processo de absorção da prata pela matriz do vidro pode ser dividido em diversos passos. Imediatamente a seguir à aplicação da prata na superfície, dá-se uma troca iónica entre os iões alcalinos do vidro (H^+ e K^+ e/ou Na^+) (das ligações Si-OH e Si-O-Na) e os iões de prata (Ag^+). Com o recozimento, dão-se a migração em profundidade na matriz do vidro e a redução a Ag^0 , formando-se uma dispersão de partículas metálicas, com dimensões nanométricas. A migração é influenciada pela temperatura: a 500 °C, a Ag penetra até cerca de 70 µm, pois a mobilidade é baixa, enquanto que a 600 °C, pode atingir os 100 µm, devido à maior mobilidade dos iões. Por sua vez, a intensidade da cor amarela da pintura a amarelo de prata pode assumir desde uma tonalidade de amarelo pálido a laranja forte, consoante a temperatura e duração da cozedura [SCHALM, 2007]. Infelizmente, o estudo realizado referente à técnica de pintura a amarelo de prata utilizado nos vitrais do Mosteiro da Batalha não pode ser confrontado, pois infelizmente os estudos referentes a este tipo de pintura são escassos e centram-se essencialmente na reprodução da sua produção, a diferentes temperaturas, atmosferas de forno e composições do vidro [SCHALM, 2007].

Os vitrais são um material vítreo exposto ao exterior, pelo que pode ser considerado um material construtivo de extrema fragilidade, o qual é vítima da acção de diversos agentes e consequentes processos de degradação. Ao longo do estudo, deu-se principal importância à acção da água, porque o Mosteiro da Batalha encontra-se numa zona de elevada humidade relativa, o que desencadeia o mecanismo de corrosão por hidrólise do vidro. A água associada a outros agentes pode originar a decomposição do material, tornando a superfície irregular.

De entre os exemplos de alteração da superfície dos vidros em análise, são evidentes os efeitos das acções dos agentes externos. Por várias superfícies é frequente o fenómeno de iridescência. Pode-se também identificar a existência de fissuras e consequente perda de material por destacamento. Em zonas pontuais, verificou-se a existência de estruturas brancas de aparência cristalina, dispersas na superfície do vidro, sendo a formação de aglomerados cristalinos mais coesa nas margens das zonas de destacamentos. A caracterização destes produtos de corrosão foi efectuada por recurso à análise destas superfícies por espectrometria micro-Raman, (Figura 11). Em consequência identificou-se o carbonato de cálcio, na forma de calcite, como o principal produto de corrosão desenvolvido.

Por sua vez, sabemos que a corrosão que se desenvolve pela acção da água provoca a formação de pequenas crostas de diversos cristais que crescem essencialmente com formas circulares na superfície do vidro. Esta corrosão pode levar à perda de material, que é o extremo de preocupação com o vitral. Nas amostras em análise, esta situação é observada em muitos casos, em superfícies que se encontram em escamação, perdendo lascas.

Em paralelo com o estudo dos vitrais do Mosteiro da Batalha, foram produzidos 3 vidros-modelo, com composições semelhantes às dos vidros medievais, vidro incolor, vidro verde de ferro e vidro azul de cobre, os quais foram submetidos a ensaios de imersão, para melhor compreensão dos efeitos da água no material vítreo.

Após o primeiro ensaio de imersão, foi evidente a alteração de todas as superfícies. Estas, apresentavam-se rugosas e granuladas, com coloração esbranquiçada. O exame microscópico revelou a formação de cristais, em situações pontuais e em aglomerados. Depois da limpeza mecânica das superfícies, e com o segundo ensaio de imersão, a alteração das superfícies foi acentuada, aumentando o número de aglomerados cristalinos.

No vidro incolor observou-se que a formação de cristais ocorre em menos extensão e mais localizada: estes aparecem em formações locais de cristais bem definidos. Pelo contrário, nos restantes vidros, verde de ferro e azul de cobre, formaram-se, por toda a superfície, camadas bastante regulares de cristais que, pela sua densidade e sobreposição, parecem pouco definidos. Para estudar as alterações ocorridas na superfície propriamente dita, procedeu-se à remoção mecânica dos cristais existentes, com água e etanol, de acordo com o aconselhado na bibliografia [DAVISON, 1989]. Observou-se que as superfícies subjacentes se apresentavam irregulares e com alguns alvéolos com tendência longitudinal, principalmente no vidro azul de cobre.

Além das observações ao microscópio, a obtenção de mapas de distribuição elementar, através da microsonda nuclear, permitiu caracterizar as alterações observadas. Nos mapas apresentados na Figura 16, observa-se que, após o 1º ensaio de imersão, houve alterações na composição química do vidro, com um enriquecimento em Si, Ca, K e Fe, bastante acentuado após o segundo ensaio (de um factor de cerca de 10 vezes), observando-se simultaneamente o destacamento da camada alterada da superfície.

A caracterização das amostras obtidas do Mosteiro de Santa Maria da Vitória em paralelo com os resultados dos ensaios das amostras-modelo produzidas, confirma que a água é um dos principais agentes de corrosão do vidro, que actua isolada ou em associação com outros agentes.

CONCLUSÕES

Este relatório apresenta de forma resumida o estudo que foi realizado de um espólio de vitrais através da análise de uma série de amostras e fragmentos representativos, de vidros medievais (originais do século XV e XVI) e vidros modernos (século XX), para se conhecer melhor o material e as técnicas decorativas, bem como o seu estado de conservação.

Depois de cuidadosamente referenciadas pela sua localização nos painéis, as amostras e fragmentos disponibilizados foram estudadas através de métodos de análise não destrutivos.

A análise das composições dos diferentes vidros e a sua representação num diagrama binário de composições $[K_2O]$ vs. $[CaO]$, permitiu o estabelecimento de agrupamentos por domínios de composição, disjuntos, independentemente da sua localização nos painéis. Identificaram-se quatro grupos no universo analisado. A confrontação com as datas atribuídas aos diferentes fragmentos permitiu o estabelecimento de uma correlação clara entre os grupos constituídos e períodos históricos bem definidos.

A relação composição/época assim estabelecida passa a servir de guia para atribuição de uma data ou período histórico a um elemento, independentemente da sua localização, de acordo com a sua composição: vidros calco-potássicos, originais, produzidos nos séculos XV e XVI, vidros calco-sódico-potássicos, introduzidos em restauros não documentados, posteriores ao século XVII, e vidros calco-sódicos, introduzidos nos restauros do século XX.

As correlações obtidas conduziram a uma análise comparativa com as datações apresentadas por Carlos Barros no seu livro *O Vitral em Portugal, séculos XV-XVI*, de 1983, tendo-se identificado algumas discrepâncias, para cuja resolução se propõe uma nova datação para alguns dos fragmentos. Infelizmente, até à data não foi possível a realização de datações para os restantes painéis, pois a identificação da localização exacta dos fragmentos analisados não foi totalmente alcançada. Neste contexto e para se confirmar os resultados obtidos e estabelecer uma sólida referência entende-se que será desejável efectuar futuramente um estudo futuro das características materiais e decorativas das peças produzidas pela fábrica de Ricardo Leone.

A maior diferença entre os vitrais e o vidro comum é a sua riqueza decorativa, pela interacção com a luz, na qual as técnicas decorativas, como a pintura com grisalha e com amarelo de prata, assumem grande responsabilidade. Estas técnicas sofreram alguma evolução da produção medieval para a moderna. As grisalhas são produzidas pela mistura de vidro moído com acréscimo de óxidos ou outros compostos dos metais Fe, Cu e Pb, em proporções bastante diversas, e podem apresentar diferentes tonalidades de castanho, negro ou cinza. A evolução da composição das grisalhas verifica-se essencialmente no teor de PbO , com cerca de 5% em massa nas grisalhas originais, e com teores superiores a 20% em massa nas grisalhas produzidas no século XX.

A pintura com amarelo de prata consiste na utilização de uma mistura rica em Ag e Cu, que é aplicada em suspensão na superfície do vidro e que, na cozedura, assume desde uma tonalidade de amarelo pálido a laranja forte, consoante a temperatura e duração da cozedura. Da caracterização de composição realizada, pôde concluir-se que as misturas de Ag-Cu utilizadas na produção do amarelo

de prata do séc. XVI, têm maior teor de Ag, enquanto que nas amostras pintadas no século XX, pelo *atelier* de Ricardo Leone, se verifica a adição de mais Cu à mistura, em que a razão Ag/Cu é cerca de dez vezes inferior ao encontrado no amarelo de prata do séc. XVI.

O amarelo de prata, em relação à grisalha, apresenta a vantagem de permitir que durante a cozedura os iões de prata penetrem na matriz do vidro. Assim, obtêm-se uma superfície totalmente lisa, sendo por isso mais resistente. A grisalha forma uma camada superficial mais heterogênea e com menor aderência à matriz do vidro.

A análise dos vidros por espectrometria de absorção óptica permitiu identificar os mecanismos responsáveis pela cor: em geral, esta é consequência da existência de iões metálicos em estados de oxidação e em coordenações bem definidas, que se identificaram pela observação da assinatura espectral desses vidros. É o caso dos vidros púrpura, turquesa, azul e verde analisados. Porém, no caso do vidro de cor alaranjada, a análise do tipo de espectro obtido conduziu às seguintes propostas: a existência de uma dispersão coloidal de agregados de Cu metálico, de dimensões submicrométricas, responsáveis pela cor observada ou por ser um espectro característico de um semiconductor, não se pode excluir a possível presença de Cd.

Situado num local muito húmido e com elevado teor de poluentes atmosféricos, o Mosteiro da Batalha e os seus vitrais são danificados pelos processos de corrosão decorrentes das condições ambientais, o que motivou o estudo deste aspecto.

Os processos de corrosão são mecanismos complexos. Os factores que promovem a corrosão são já conhecidos, mas a relação entre si e o modo de interacção com o material variam. Assim, nas diferentes amostras, embora se encontrem sujeitas às mesmas acções, foi possível identificar situações variadas. Na identificação das principais morfologias de corrosão presentes nas amostras, verificou-se a existência de extensas camadas iridescentes, e a formação de aglomerados cristalinos, como o carbonato de Ca. Identificaram-se também áreas fissuradas e fracturadas, com perda de material.

Os ensaios de degradação utilizados para complementar o estudo dos mecanismos de corrosão permitiram estudar proporcionaram a alteração das superfícies das amostras e permitiram a comparação com as amostras reais. Dos resultados dos ensaios, a principal conclusão retirada é que após a limpeza das superfícies, o processo de corrosão destes vidros continua com uma cinética que os estudos de variação de pH indicam ser semelhante, implicando que as camadas superficiais, enriquecidas em silício e/ou nos metais de transição presentes nas amostras, não deverão formar nenhuma barreira protectora, contra a corrosão. Este é um dado de grande importância a considerar para planificação de trabalhos de conservação e restauro, em particular no que se refere à limpeza de superfícies dos vitrais.

Este estudo dos vitrais do Mosteiro da Batalha apresenta aspectos inovadores relativamente às técnicas de análise utilizadas, permitindo não só aprofundar o conhecimento dos materiais e das técnicas usadas na sua produção como propor uma nova datação para alguns componentes do

conjunto. Para a confirmação dos dados obtidos será necessário estudar os vidros produzidos pela oficina de Ricardo Leone, na mesma época, podendo-se assim confirmar a composição dos vidros introduzidos nos restauros século XX.

REFERÊNCIAS

- BARROS, Carlos V. da S., *O Vitral em Portugal, séculos XV-XVI*, Imprensa Nacional – Casa da Moeda, Lisboa, 1983
- BRILL, Robert H., *Chemical Analysis of Early Glass – Table of Analysis*, Volume 2, The Corning Museum of Glass, New York; 1999
- FERRAZ, Dulce, in *A Oficina de Ricardo Leone, O Vitral: História, Conservação e Restauro*; Encontro Internacional Mosteiro da Batalha, 27-29 de Abril 1995, IPPAR, Lisboa, p. 86-93, 2000
- LEFRÈVRE, Roger-Alexandre *et al.*, *Le Matériaux Vitreux: Verre Et Vitraux*; Scienze e materiali del patrimonio cultural, Centro Universitario Europeo per Beni Culturali, Edipuglia, 1995
- LEISSNER, Johanna, *The Effect of Corrosion on Stained Glass Windows – O Vitral, História, Conservação e Restauro*, IPPAR, Lisboa 2000
- NAVARRO, J. M. F. *El Vidrio*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Fundación Centro Nacional del Vidrio, 2ª ed., 1991
- REDOL, P., *O Mosteiro da Batalha e o Vitral em Portugal nos Séculos XV e XVI*, Câmara Municipal da Batalha, 1ª Edição, Agosto de 2003
- SCHALM, O. *et al.*, *Composition of 12-18th century windows glass in Belgium: Non-figurative windows in secular building and stained-glass windows in religious buildings*, Spectrochimica Acta Part B, 2002
- SCHALM, Olivier, *et al.*, *Composition of 12-18th century windows glass in Belgium: Non-figurative windows in secular building and stained-glass windows in religious building*, Spectrochimica acta. Part B, Atomic spectroscopy, vol. 62, 2007
- SKOOG, D., HOLLER, F., NIEMAN, T., *Principal of Instrumental Analysis*, 1ª Edição, Thomson Learning, Inc., 1998
- SIMBÜRGER, D. *et al.*, in *The colour of silver stained glass – analytical investigations carried out with XRF, SEM/EDX, TEM and IBA*; J. Anal. At. Spectrom, vol. 17, p.321-328, 2002
- SOARES, A. Monge, ARAÚJO, M. de Fátima, ALVES, L. Cerqueira; in. *Análise química não-destrutiva de artefactos em ouro pré e proto-históricos: alguns exemplos*, Revista Portuguesa de Arqueologia, vol.7, nº2; p.125-138, 2004
- STROBL, S., BROWN, S., *Fragile Inheritance: The care of Stained Glass and Historic Glazing: A handbook for custodians*; Church House Publishing, 2002
- STUART, B., *Analytical Techniques in Materials Conservation*, Paperback, Fevereiro, 2007
- VERITÀ, M., *Le vetrate artistiche: strutture, composizione, proprietà chimico-fisiche dei vetri*; Ricercatore alla Stazione del Vetro, Murano, p. 53-73, Itália, 1998
- VILARIGUES, M. *et al.*, *Ion beam and infrared analysis of medieval stained glass*, Applied Physics A, Springer-Verlag, 2004
- WEYL, Woldemar A., *Coloured Glasses*, Society of Glass Technology, United Kingdom, 1999
- HAWTHORNE, J.G. and C.S. Smith *Theophilus: On Divers Arts*. University of Chicago Press, 1963; reprinted New York: Dover Publications 1979

DAVISON, Sandra, *Conservation and Restoration of Glass*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1989.